

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-142381

(43)Date of publication of application : 16.05.2003

(51)Int.Cl.

H01L 21/027  
G03F 7/40

(21)Application number : 2001-339310

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 05.11.2001

(72)Inventor : NIIHORI HIROSHI  
SUGATA YOSHIKI  
KANEKO FUMITAKE  
TACHIKAWA TOSHIKAZU

## (54) METHOD OF FORMING FINE PATTERN

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of forming a fine pattern, which enables a manufacturer to obtain a fine pattern superior in controllability of pattern dimensions and equipped with a proper profile and properties requested in a semiconductor device and besides being superior, even when a substrate having a photoresist pattern about 1.0  $\mu\text{m}$  or over in thickness is used, in the fining of the pattern where the substrate having the photoresist is covered with a molding agent prior to pattern formation.

SOLUTION: In this fine pattern formation method, the process of covering the substrate having the photoresist with a cover molding agent, the process of shrinking the cover molding agent in question by heat treatment and narrowing the intervals between the photoresist patterns by its shrinkage action, and the process of removing the cover molding agent are performed several times.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-142381

(P2003-142381A)

(43) 公開日 平成15年5月16日 (2003.5.16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 L 21/027		G 0 3 F 7/40	5 1 1 2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/40	5 1 1	H 0 1 L 21/30	5 7 0 5 F 0 4 6

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-339310(P2001-339310)

(22) 出願日 平成13年11月5日 (2001.11.5)

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 新堀 博

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72) 発明者 菅田 祥樹

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(74) 代理人 100098800

弁理士 長谷川 洋子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細パターンの形成方法

(57) 【要約】

【課題】 ホトレジストパターンを有する基板上に被覆形成剤を被覆してパターン形成を行うパターンの微細化において、パターン寸法の制御性に優れるとともに、良好なプロフィルおよび半導体デバイスにおける要求特性を備え、さらには膜厚1.0  $\mu$ m程度以上の厚膜のホトレジストパターンを有する基板を用いた場合においても、良好なプロフィルの微細パターンを得ることができる、微細パターンの形成方法を提供する。

【解決手段】 ホトレジストパターンを有する基板上に、被覆形成剤を被覆する工程、熱処理により該被覆形成剤を収縮させ、その収縮作用によりホトレジストパターン間の間隔を狭小せしめる工程、および上記被覆形成剤を除去する工程を、複数回に亘って行うことを特徴とする微細パターンの形成方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホトレジストパターンを有する基板上に、被覆形成剤を被覆する工程、熱処理により該被覆形成剤を収縮させ、その収縮作用によりホトレジストパターン間の間隔を狭小せしめる工程、および上記被覆形成剤を除去する工程を、複数回に亘って行うことを特徴とする、微細パターンの形成方法。

【請求項2】 被覆形成剤が水溶性ポリマーを含有する、請求項1記載の微細パターンの形成方法。

【請求項3】 水溶性ポリマーがアルキレングリコール系重合体、セルロース系誘導体、ビニル系重合体、アクリル系重合体、尿素系重合体、エポキシ系重合体、メラミン系重合体、およびナイロン系重合体の中から選ばれる少なくとも1種である、請求項2記載の微細パターンの形成方法。

【請求項4】 水溶性ポリマーがアルキレングリコール系重合体、セルロース系誘導体、ビニル系重合体、およびアクリル系重合体から選ばれる少なくとも1種である、請求項3記載の微細パターンの形成方法。

【請求項5】 被覆形成剤が濃度3～50質量%の水溶液である、請求項1～4のいずれか1項に記載の微細パターンの形成方法。

【請求項6】 被覆形成剤にさらに、水溶性アミンを含有する、請求項2～5のいずれか1項に記載の微細パターンの形成方法。

【請求項7】 水溶性アミンが、25℃におけるpKaが7.5～13のアミンである、請求項6記載の微細パターンの形成方法。

【請求項8】 水溶性アミンを、被覆形成剤（固形分）中に0.1～30質量%含有する、請求項6または7記載の微細パターンの形成方法。

【請求項9】 熱処理を、基板上のホトレジストパターンの軟化点よりも低い温度で行う、請求項1～8のいずれか1項に記載の微細パターンの形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はホトリソグラフィ技術分野における微細パターンの形成方法に関する。さらに詳しくは、近年の半導体デバイスの集積化、微小化に対応し得る微細パターンの形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体デバイス、液晶デバイス等の電子部品の製造においては、基板にエッチングなどの処理を施すに際し、活性放射線に感応するいわゆる感放射線ホトレジストを用いて基板上に被膜（ホトレジスト層）を設け、次いでこれを活性放射線で選択的に照射して露光し、現像処理を行って、ホトレジスト層を選択的に溶解除去して基板上に画像パターン（ホトレジストパターン）を形成し、これを保護層（マスクパターン）として基板にホールパターン、トレンチパターン等のコンタク

ト用パターンなどの各種パターンを形成するホトリソグラフィ技術が用いられている。

【0003】 近年、半導体デバイスの集積化、微小化の傾向が高まり、これらパターンの形成についても微細化が進み、現在パターン幅0.20μm以下の超微細加工が要求されており、マスクパターン形成に用いられる活性光線も、KrF、ArF、F<sub>2</sub>エキシマレーザー光や、電子線などの短波長の照射光が利用され、マスクパターン形成材料としてのホトレジスト材料についても、これらの照射光に対応した物性をもつものの研究・開発が行われている。

【0004】 このようなホトレジスト材料の面からの超微細化対応策に加え、パターン形成方法の面からも、ホトレジスト材料のもつ解像度の限界を超える技術の研究・開発が行われている。

【0005】 例えば、特開平5-166717号公報では、基板上に塗布したパターン形成用レジストに抜きパターンを形成した後、該パターン形成用レジストとミキシングするミキシング生成用レジストを基板全面に塗布した後、バークして、ミキシング層をパターン形成用レジスト側壁～表面に形成し、前記ミキシング生成用レジストの非ミキシング部分を除去して、上記ミキシング層寸法分の微細化を図った抜きパターン形成方法が開示されている。また特開平5-241348号公報では、酸発生剤を含有するレジストパターンを形成した基板上に、酸の存在下で不溶化する樹脂を被着した後、熱処理し、前記樹脂にレジストから酸を拡散させて樹脂とレジストパターン界面付近に一定厚さのレジストを形成した後、現像して、酸の拡散がされていない樹脂部分を除去することにより、上記一定の厚さ寸法分の微細化を図ったパターン形成方法が開示されている。

【0006】 しかしながらこれらの方法は、レジストパターン側壁に形成される層の厚さのコントロールが難しく、ウェーハ面内の熱依存性が十数nm/℃程度と大きく、現在の半導体デバイスの製造で用いられる加熱装置ではウェーハ面内を均一に保つことが非常に困難であり、パターン寸法のバラツキの発生を抑制することができないという問題がある。

【0007】 一方、レジストパターンを熱処理等で流動化させパターン寸法を微細化する方法も知られている。例えば特開平1-307228号公報では、基板上にレジストパターンを形成した後、熱処理を行い、レジストパターンの断面形状を変形させることにより、微細なパターンを形成する方法が開示されている。また特開平4-364021号公報では、レジストパターンを形成した後、その軟化温度の前後に加熱し、レジストの流動化によりそのパターン寸法を変化させて微細なパターンを形成する方法が開示されている。

【0008】 これらの方法は、ウェーハ面内の熱依存性は数nm/℃程度であり、この点での問題点は少ないも

の、熱処理によるレジストの変形・流動のコントロールが困難なため、ウェーハ面内で均一なレジストパターンを設けることが難しいという問題がある。

【0009】上記方法をさらに発展させた方法として、例えば特開平7-45510号公報では、基板上にレジストパターンを形成した後、基板上に前記レジストパターンの流動しすぎを防止するためのストッパとしての樹脂を形成し、次いで熱処理し、レジストを流動化させてパターン寸法を変化させた後、樹脂を除去して微細なパターンを形成する方法が開示されている。そして上記樹脂として、具体的にはポリビニルアルコールを用いているが、ポリビニルアルコールは、水に対する溶解性が不十分なため、水洗で完全に除去することが難しく、良好なプロフィルのパターンの形成が難しく、また経時安定性の面でも必ずしも満足し得るものとはいえない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、ホトレジストパターンを有する基板上に被覆形成剤を被覆してパターン形成を行う微細パターンの形成方法において、パターン寸法の制御性に優れるとともに、良好なプロフィルおよび半導体デバイスにおける要求特性を備えた微細パターンを得ることができる微細パターンの形成方法を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は、ホトレジストパターンを有する基板上に、被覆形成剤を被覆する工程、熱処理により該被覆形成剤を収縮させ、その収縮作用によりホトレジストパターン間の間隔を狭小せしめる工程、および上記被覆形成剤を除去する工程を、複数回に亘って行うことを特徴とする、微細パターンの形成方法を提供する。

【0012】上記において、被覆形成剤として水溶性ポリマーを含有するものを用いるのが好ましい。

【0013】また上記において、熱処理を、基板上のホトレジストパターンの軟化点よりも低い温度で行うのが好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。

【0015】本発明に係る微細パターン形成方法は、ホトレジストパターンを有する基板上に、被覆形成剤を被覆する工程、熱処理により該被覆形成剤を収縮させ、その収縮作用によりホトレジストパターン間の間隔を狭小せしめる工程、および上記被覆形成剤を除去する工程を、複数回に亘って行うことを特徴とする。

【0016】ホトレジストパターンを有する基板の作製は、特に限定されるものでなく、半導体デバイス、液晶表示素子、磁気ヘッドあるいはマイクロレンズなどの製造において用いられる常法により行うことができる。例えば、シリコンウェーハ等の基板上に、化学増幅型等の

ホトレジスト用組成物を、スピンナーなどで塗布、乾燥してホトレジスト層を形成した後、縮小投影露光装置などにより、紫外線、deep-UV、エキシマレーザー光などの活性光線を、所望のマスクパターンを介して照射するか、あるいは電子線により描画した後、加熱し、次いでこれを現像液、例えば1~10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液等のアルカリ性水溶液などを用いて現像処理することによって、基板上にホトレジストパターンを形成することができる。

【0017】なお、ホトレジストパターンの材料となるホトレジスト用組成物としては、特に限定されるものではなく、i、g線用ホトレジスト組成物、KrF、ArF、F<sub>2</sub>等のエキシマレーザー用ホトレジスト組成物、さらにはEB(電子線)用ホトレジスト組成物等、広く一般的に用いられるホトレジスト組成物を用いることができる。

【0018】a. 被覆形成剤塗布工程

【0019】次いで、このようなホトレジストパターンを有する基板上に、被覆形成剤を塗布し被覆する。なお、被覆形成剤を塗布した後に、80~100℃の温度で30~90秒間、基板にプリベークを施してもよい。

【0020】被覆方法は従来の熱フロープロセスにおいて通常行われていた方法に従って行うことができる。すなわち、例えばスピンナー等により、上記パターン微細化用被覆形成剤の水溶液を、基板上に塗布する。

【0021】本発明に用いられる被覆形成剤は、基板上に設けられたホトレジストパターンの間に画定された、ホールパターン、トレンチパターンなどに代表されるパターンを被覆するためのものであって、その熱収縮作用によって、上記ホトレジスト間に画定されたパターンの広さ、幅を狭小ならしめて、微小なパターンを形成するのに用いられるものである。

【0022】このような被覆形成剤として、水溶性ポリマーを含有するものが好ましく用いられる。

【0023】上記水溶性ポリマーは、室温で水に溶解し得るポリマーであればよく、特に制限されるものでないが、アクリル系重合体、ビニル系重合体、セルロース系誘導体、アルキレングリコール系重合体、尿素系重合体、メラミン系重合体、エポキシ系重合体、アミド系重合体などが好ましく用いられる。

【0024】アクリル系重合体としては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルホリン等の単量体

を構成成分とする重合体または共重合体が挙げられる。

【0025】ビニル系重合体としては、例えば、N-ビニルピロリドン、ビニルイミダゾリジノン、酢酸ビニル等の単量体を構成成分とする重合体または共重合体が挙げられる。

【0026】セルロース系誘導体としては、例えばヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースヘキサヒドロフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシアセチルセルロース、セルロースアセテートヘキサヒドロフタレート、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース等が挙げられる。

【0027】アルキレングリコール系重合体としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール等の付加重合体または付加共重合体などが挙げられる。

【0028】尿素系重合体としては、例えば、メチロール化尿素、ジメチロール化尿素、エチレン尿素等を構成成分とするものが挙げられる。

【0029】メラミン系重合体としては、例えば、メトキシメチル化メラミン、メトキシメチル化イソブトキシメチル化メラミン、メトキシアセチル化メラミン等を構成成分とするものが挙げられる。

【0030】さらに、エポキシ系重合体、ナイロン系重合体などの中で水溶性のものも用いることができる。

【0031】中でも、アルキレングリコール系重合体、セルロース系重合体、ビニル系重合体、アクリル系重合体の中から選ばれる少なくとも1種を含む構成とするのが好ましく、特に、pH調整が容易であるという点からアクリル系重合体以外の水溶性ポリマーとの共重合体とすることが、加熱処理時にホットレジストパターンの形状を維持しつつ、ホットレジストパターン間隔の収縮効率を高くすることができるという点から好ましい。水溶性ポリマーは1種または2種以上を用いることができる。

【0032】水溶性ポリマーは、共重合体として用いた場合、構成成分の配合比は特に限定されるものでないが、特に経時安定性を重視するなら、アクリル系重合体の配合比を、それ以外の他の構成重合体よりも多くすることが好ましい。なお、経時安定性の向上は、アクリル系重合体を上記のように過剰に配合する以外に、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の酸性化合物を添加することにより解決することも可能である。

【0033】被覆形成剤にはさらに、水溶性アミンを配合してもよい。水溶性アミンとしては、25℃の水溶液におけるpKa（酸解離定数）が7.5～13のアミン類が、不純物発生防止、pH調整等の点から好ましく用

いられる。具体的には、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のアルカノールアミン類；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、プロピレンジアミン、N,N-ジエチルエチレンジアミン、1,4-ブタンジアミン、N-エチル-エチレンジアミン、1,2-プロパンジアミン、1,3-プロパンジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン等のポリアルキレンポリアミン類；2-エチル-ヘキシルアミン、ジオクチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、トリアリルアミン、ヘプチルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂肪族アミン；ベンジルアミン、ジフェニルアミン等の芳香族アミン類；ピペラジン、N-メチル-ピペラジン、メチル-ピペラジン、ヒドロキシアセチルピペラジン等の環状アミン類等が挙げられる。中でも、沸点140℃以上（760mmHg）のものが好ましく、例えばモノエタノールアミン、トリエタノールアミン等が好ましく用いられる。

【0034】水溶性アミンは、被覆形成剤（固形分）に対して0.1～30質量％程度の割合で配合するのが好ましく、特に2～15質量％程度である。0.1質量％未満では経時による液の劣化が生じるおそれがあり、一方、30質量％超ではホットレジストパターンの形状悪化を生じるおそれがある。

【0035】被覆形成剤にはさらに、塗布均一性、面内均一性等の点から、所望により、界面活性剤を配合することができる。

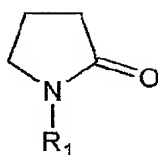
【0036】界面活性剤としては、上記水溶性ポリマーに添加した際、溶解性が高く、懸濁を発生せず、ポリマー成分に対する相溶性がある、等の特性を有するものが好ましく用いられる。このような特性を満たす界面活性剤を用いることにより、特に被覆形成剤を塗布する際の気泡（マイクロフォーム）発生と関係があるとされる、ディフェクトの発生を効果的に防止することができる。

【0037】上記の点から、本発明に用いられる界面活性剤としては、N-アルキルピロリドン系界面活性剤、第4級アンモニウム塩系界面活性剤、およびポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤の中から選ばれる少なくとも1種が好ましく用いられる。

【0038】N-アルキルピロリドン系界面活性剤としては、下記一般式(I)

【0039】

7



(I)

【0040】（式中、R<sub>1</sub>は炭素原子数6以上のアルキル基を示す）で表されるものが好ましい。

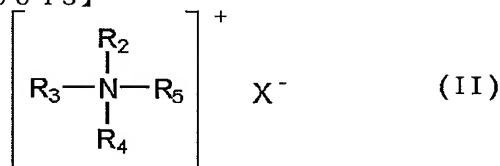
【0041】かかるN-アルキルピロリドン系界面活性剤として、具体的には、N-ヘキシル-2-ピロリドン、N-ヘプチル-2-ピロリドン、N-オクチル-2-ピロリドン、N-ノニル-2-ピロリドン、N-デシル-2-ピロリドン、N-デシル-2-ピロリドン、N-ウンデシル-2-ピロリドン、N-ドデシル-2-ピロリドン、N-トリデシル-2-ピロリドン、N-テトラデシル-2-ピロリドン、N-ペンタデシル-2-ピロリドン、N-ヘキサデシル-2-ピロリドン、N-ヘプタデシル-2-ピロリドン、N-オクタデシル-2-ピロリドン等が挙げられる。中でもN-オクチル-2-ピロリドン（「SURFADONE LP100」；ISP社製）が好

10

20

【0042】第4級アンモニウム系界面活性剤としては、下記一般式（II）

【0043】



【0048】（式中、R<sub>6</sub>は炭素原子数1～10のアルキル基またはアルキルアシル基を示し；R<sub>7</sub>は水素原子または（CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O）R<sub>6</sub>（ここでR<sub>6</sub>は上記で定義したとおり）を示し；nは1～20の整数を示す）で示されるものが好ましい。

【0049】かかるポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤としては、具体的には「プライサーフA212E」、「プライサーフA210G」（以上、いずれも第一工業製薬（株）製）等として市販されているものを好適に用いることができる。

【0050】界面活性剤を配合する場合、被覆形成剤（固形分）に対して0.1～10質量%程度の割合で配合するのが好ましく、特に0.2～2質量%程度である。上記範囲内で配合することにより、塗布性の悪化に起因する、面内均一性の低下に伴うパターンの収縮率の

50

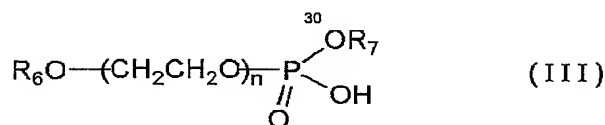
8

【0044】〔式中、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>はそれぞれ独立にアルキル基またはヒドロキシルアルキル基を示し（ただし、そのうちの少なくとも1つは炭素原子数6以上のアルキル基またはヒドロキシルアルキル基を示す）；X<sup>-</sup>は水酸化物イオンまたはハロゲンイオンを示す〕で表されるものが好ましい。

【0045】かかる第4級アンモニウム系界面活性剤として、具体的には、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、トリデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ペンタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘプタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。中でも、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシドが好ましく用いられる。

【0046】ポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤としては、下記一般式（III）

【0047】



に発生する気泡に因果関係が深いと考えられるディフェクトの発生といった問題を効果的に予防し得る。

【0051】本発明に用いられる被覆形成剤は、3～50質量%濃度の水溶液として用いるのが好ましく、5～20質量%濃度の水溶液として用いるのが特に好ましい。濃度が3質量%未満では基板への被覆不良となるおそれがあり、一方、50質量%超では、濃度を高めたことに見合う効果の向上が認められず、取扱い性の点からも好ましくない。

【0052】なお、該被覆形成剤は、上記したように溶媒として水を用いた水溶液として通常用いられるが、水とアルコール系溶媒との混合溶媒を用いることもできる。アルコール系溶媒としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、1，2-ブチレングリコール、

1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール等が挙げられる。これらのアルコール系溶媒は、水に対して30質量%程度を上限として混合して用いられる。

【0053】b. 熱処理(収縮)工程

【0054】次いで熱処理を行って、被覆形成剤からなる塗膜を収縮させる。これにより、該塗膜に接するホトレジストパターン間の間隔が狭められる。このホトレジストパターン間の間隔は、すなわち、最終的に得られるパターンの径や幅を規定することから、これによりホールパターンの径やトレンチパターンの幅を狭小化させることができ、パターンの微小化を行うことができる。

【0055】加熱温度は、被覆形成剤からなる塗膜の収縮を起こし得る温度であって、パターンの微細化を行うに十分な温度であれば、特に限定されるものでないが、ホトレジストパターンの軟化点よりも低い温度で加熱するのが好ましい。このような温度で行うと、プロフィルの良好な微細パターンを形成することができ、また特にウェーハ面内におけるデューティ比(Duty)比、すなわちウェーハ面内におけるパターン間隔に対する依存性を小さくすることができる。

【0056】なお、「ホトレジストパターンの軟化点」とは、基板上に形成したホトレジストパターンが、基板の加熱処理により自発的に流動化(フロー)し始める温度を意味する。

【0057】現在のホトリソグラフィ技術において用いられる種々のホトレジスト組成物の軟化点、および複数回の加熱処理という点を考慮すると、上記加熱処理は80~160℃程度の温度で行うのが好ましい。1回の加熱処理時間は、好ましくは30~90秒間程度である。

【0058】また、被覆形成剤からなる塗膜の厚さとしては、ホトレジストパターンの高さと同程度あるいはそれを覆う程度の高さが好ましい。半導体素子の製造においては、通常、0.1~0.5μm程度であるが、本発明では後述するようにa.工程~c.工程を複数回繰り返すことにより、徐々にホトレジストパターン幅を広げて微細パターンを形成するため、磁気ヘッド、マイクロレンズ等の製造のように膜厚1.0μm程度以上の厚膜のホトレジストパターンを用いた場合でも、良好なプロフィルの微細パターンを形成することができるという効果を奏する。

【0059】c. 被覆形成剤除去工程

【0060】この後、パターン上に残留する被覆形成剤からなる塗膜は、水系溶剤、好ましくは純水により10~60秒間洗浄することにより除去する。本発明に係る被覆形成剤は、水での洗浄除去が容易で、かつ、基板およびホトレジストパターンから完全に除去することができる。

【0061】本発明では、上記a.~c.工程を複数

回、繰返して行う点に特徴がある。このように、a.~c.工程を複数回繰り返すことにより、ホトレジストパターン幅を徐々に幅広とすることができ、さらに、被覆形成剤として水溶性ポリマーを含有したものをを用いることにより、複数回の水洗除去作業においても、その都度完全に被覆形成剤を除去することができることから、厚膜のホトレジストパターンを有する基板を用いた場合でも、パターン崩れや変形を生ずることなく、良好なプロフィルの微細パターンを形成することができる。

【0062】このようにして、基板上に、幅広となったホトレジストパターン間隔をなす、微小化されたパターンを有する基板が得られる。

【0063】本発明により得られる微細パターンは、これまでの方法によって得られる解像限界よりもより微細なパターンサイズを有するとともに、良好なプロフィルを有し、所要の要求特性を十分に満足し得る物性を備えたものである。

【0064】本発明が適用される技術分野としては、半導体分野に限られず、広く液晶表示素子、磁気ヘッド製造、さらにはマイクロレンズ製造等に用いることが可能である。

【0065】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、配合量は特記しない限り質量%である。

【0066】(実施例1)基板上にポジ型ホトレジストである「EP-TF004EL」(東京応化工業(株)製)を回転塗布し、150℃で300秒間ベーク処理し、膜厚2.0μmのホトレジスト層を形成した。

【0067】該ホトレジスト層に対して、電子線(EB)描画装置(「HL-800D」;(株)日立製作所製)を用いて描画処理し、140℃にて300秒間加熱処理を施し、2.38質量%TMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)水溶液を用いて現像処理してホトレジストパターンを形成した。このホトレジストパターンの形成により、パターン幅258.9nm(すなわち、ホトレジストパターンがなす間隔が258.9nm)のトレンチパターンを形成した。

【0068】次に、このトレンチパターン上に、アクリル酸とビニルピロリドンのコポリマー(アクリル酸:ビニルピロリドン=2:1(重量比))10.0gを水90gに溶解し、全体の固形分濃度を10.0質量%とした被覆形成剤を塗布し、120℃で90秒間加熱処理を行った。続いて23℃で純水を用いて被覆形成剤を除去した。そのときのトレンチパターンのパターン幅は237.5nmであった。

【0069】次いで、該トレンチパターン上に前記被覆形成剤を塗布し、120℃で90秒間乾燥処理を行った。続いて23℃で純水を用いて被覆形成剤を除去し



た。そのときのトレンチパターンのパターン幅は229.6nmであった。

【0070】次いで、該トレンチパターン上に前記被覆形成剤を塗布し、120℃で90秒間乾燥処理を行った。続いて23℃で純水を用いて被覆形成剤を除去した。このときトレンチパターンのパターン幅は215.1nmであった。

【0071】（実施例2）基板上にポジ型ホトレジストである「DP-TF010PM」（東京応化工業（株）製）を回転塗布し、130℃で150秒間ベーク処理し、膜厚3.0μmのホトレジスト層を形成した。

【0072】該ホトレジスト層に対して、KrFエキシマレーザ露光装置（「キャノンFPA-3000EX3」；キャノン（株）製）を用いて露光処理し、120℃にて150秒間加熱処理を施し、2.38質量%TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）水溶液を用いて現像処理してホトレジストパターンを形成した。このホトレジストパターンの形成により、パターン幅204.1nm（すなわち、ホトレジストパターンがなす間隔が204.1nm）のトレンチパターンを形成した。

【0073】次に、このトレンチパターン上に、アクリル酸とビニルピロリドンのコポリマー（アクリル酸：ビニルピロリドン＝2：1（重量比））9.1g、トリエタノールアミン0.9gを水90gに溶解し、全体の固形分濃度を10.0質量%とした被覆形成剤を塗布し、110℃で90秒間加熱処理を行った。続いて23℃で純水を用いて被覆形成剤を除去した。そのときのトレンチパターンのパターン幅は185.9nmであった。

【0074】次いで、該トレンチパターン上に前記被覆形成剤を塗布し、110℃で90秒間乾燥処理を行った。続いて23℃で純水を用いて被覆形成剤を除去した。そのときのトレンチパターンのパターン幅は175.9nmであった。

【0075】次いで、該トレンチパターン上に前記被覆

形成剤を塗布し、110℃で90秒間乾燥処理を行った。続いて23℃で純水を用いて被覆形成剤を除去した。このときトレンチパターンのパターン幅は158.9nmであった。

【0076】（比較例1）基板上にポジ型ホトレジストである「DP-TF010PM」（東京応化工業（株）製）を回転塗布し、130℃で150秒間ベーク処理し、膜厚3.0μmのホトレジスト層を形成した。

【0077】該ホトレジスト層に対して、KrFエキシマレーザ露光装置（「キャノンFPA-3000EX3」；キャノン（株）製）を用いて露光処理し、120℃にて150秒間加熱処理を施し、2.38質量%TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）水溶液を用いて現像処理してホトレジストパターンを形成した。このホトレジストパターンの形成により、パターン幅202.7nm（すなわち、ホトレジストパターンがなす間隔が202.7nm）のトレンチパターンを形成した。

【0078】次に、このトレンチパターン上に、実施例1で用いたものと同様の被覆形成剤を塗布し、140℃で90秒間加熱処理を行った。続いて23℃で純水を用いて被覆形成剤を除去した。

【0079】その結果、ホトレジストパターン上部に歪みが発生し、良好なプロフィルのトレンチパターンが得られず、後工程に支障をきたし、実用に適さないものであった。

【0080】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、ホトレジストパターンを有する基板上に被覆形成剤を設け、これを熱処理してホトレジストパターン間隔を狭め、次いで上記塗膜を除去する微細パターンの形成方法を利用した技術において、パターン寸法の制御性に優れるとともに、被覆形成剤の除去性に優れ、かつ、良好なプロフィルおよび半導体デバイスにおける要求特性を備えた微細パターンを得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 金子 文武  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 立川 俊和  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H096 AA25 AA27 BA11 BA20 EA02  
EA03 EA04 EA05 EA06 FA01  
GA08 HA05 JA04  
5F046 LA18